таких операторов к виду, сильно упрощающему вычисление матричных элементов. Этот метод основан на трансформационных свойствах операторов.

Операторная эквивалентность. Рассмотрим поворот системы координат на угол θ вокруг оси $\hat{\mathbf{n}}$. При этом волновая функция ψ в первоначальной системе координат связана с волновой функцией ψ' в повернутой системе координат унитарным преобразованием $R(\hat{\mathbf{n}}, \theta)$. Удобно записать это преобразование в виде экспоненты с эрмитовым аргументом

$$R(\hat{\mathbf{n}}, \theta) = \exp[iS(\hat{\mathbf{n}}, \theta)].$$

Для бесконечно малых поворотов функция ψ' отличается от ψ на величину, пропорциональную θ. Если записать это как

$$\psi' - \psi = -i\theta\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}\psi, \tag{2.17}$$

то отсюда следует, что

$$R(n, \theta) = \exp(-i\theta\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}). \tag{2.18}$$

Последнее равенство можно использовать для определения *углового момента* $\hbar\mathbf{J}$ системы. Именно угловой момент характеризует трансформационные свойства системы при повороте системы координат.

Пусть $|JM\rangle$ — собственная функция J^2 и J_z. Тогда

$$R|JM\rangle = \exp(-i\theta\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J})|JM\rangle. \tag{2.19}$$

Подставляя тождество

$$\sum_{M'} |JM'\rangle\langle JM'| \equiv 1$$

в правую часть (2.19), получаем

$$R|JM\rangle = \sum_{M'} \langle JM'|\exp(-i\theta\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J})|JM\rangle|JM'\rangle =$$

$$= \sum_{M'} D^J_{MM'}(\alpha\beta\gamma)|JM'\rangle. \tag{2.20}$$

Таким образом, оператор поворота переводит функцию $|JM\rangle$ в линейную комбинацию состояний $|JM'\rangle$, коэффициентами при которых являются матричные элементы оператора поворота $D^J_{MM'}(\alpha, \beta, \gamma)$, где α, β, γ — углы Эйлера, определяющие поворот.

При повороте R *оператор* O преобразуется в оператор ROR^{-1}. Если оператор O задается $2J+1$ функцией T_{JM} ($M = -J, -J+1, \ldots, J$) и если он преобразуется по закону

$$RT_{JM}R^{-1} = \sum_{M'} D^J_{MM'}(\alpha\beta\gamma)\, T_{JM'}, \tag{2.21}$$

то он называется *неприводимым тензорным оператором ранга J*. Может показаться, что это довольно специальное определение, однако многие операторы, встречающиеся в физике, — на самом деле тензорные операторы. Например, вектор — это тензор ранга 1, момент инерции и квадрупольный момент — тензоры ранга 2. Примером оператора, который может не быть тензором, служит обсуждавшийся выше оператор плотности.

Тензоры имеют собственную алгебру, содержащую различные теоремы. Одна из них — наиболее полезная для нас *теорема Вигнера—Эккарта*. Она утверждает, что матричный элемент тензорного оператора можно разложить на произведение двух частей, одна из которых содержит проекционные квантовые числа, но не зависит от самого тензора, а другая не содержит проекционных квантовых чисел и называется *приведенным матричным элементом*. Первая часть фактически представляет собой *коэффициент Клебша — Гордана*, используемый при сложении моментов. Таким образом,

$$\langle J'M' \mid T_{J''M''} \mid JM \rangle = C(JJ''J';\ MM''M') \langle J' \| T_{J''} \| J \rangle, \quad (2.22)$$

где $C(JJ''J';\ MM''M')$ — коэффициент Клебша—Гордана, а $\langle J' \| T_{J''} \| J \rangle$ — приведенный матричный элемент. Заметим, что если T' — тензорный оператор такого же ранга, как и T, то матричные элементы оператора T пропорциональны матричным элементам оператора T'. Этот результат имеет большое практическое значение при исследовании магнитного гамильтониана.

Вернемся к квадрупольным членам в ϕ (r). Так как операторы квадрупольного момента Q_2^M пропорциональны сферическим гармоникам, они являются, очевидно, тензорными операторами второго ранга. Мы также можем образовать тензор второго ранга из компонент полного ядерного момента **I**. Таким образом, если

$$T_2^{+1} = Q_2^{+1} = \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_i z_i (x_i + iy_i), \quad (2.23)$$

где индекс i нумерует протоны, то мы получим

$$(T')_2^{+1} = \frac{\sqrt{6}}{2} (I_z I^+ + I^+ I_z). \quad (2.24)$$

Заметим, что уравнение (2.24) записано в симметризованном виде, так как координаты, входящие в уравнение (2.23), коммутируют друг с другом, в то время как угловые моменты не коммутируют. Следовательно, чтобы сохранить эту симметрию, мы должны симметризовать соответствующий оператор. По теореме Вигнера—

разложение плотности $\chi^*\psi$ по сферическим гармоникам не будет содержать членов с $L' > 4$, интегралы с $L' > 4$ обратятся в нуль вследствие ортогональности сферических гармоник. Аналогично обратятся в нуль интегралы от всех членов с четными L' в выражении для V. Член с $L' = 0$ обычно отбрасывается, потому что это аддитивная константа. Если мы рассматриваем несколько $3d$-электронов внутри терма, то $L'_{\max}$ определяется значением L этого терма (например, $L' \leqslant 6$ для иона в F-состоянии).

Потенциальная энергия заряда q' в точке (r, θ, φ) в поле зарядов q, находящихся в *вершинах куба* на расстоянии d от начала координат, описывается выражением

$$V_c(r, \theta, \varphi) = D'_4\left\{Y_4^0(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}}\left[Y_4^4(\theta, \varphi) + Y_4^{-4}(\theta, \varphi)\right]\right\} +$$

$$+ D'_6\left\{Y_6^0(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}}\left[Y_6^4(\theta, \varphi) + Y_6^{-4}(\theta, \varphi)\right]\right\}, \quad (2.41)$$

где, например, $D'_4 = (7/3)\sqrt{\pi}qq'\,(r^4/d^5)$ для координационного числа 6. Коэффициенты таких разложений были протабулированы Хатчингсом [2.7]. Потенциал можно выразить также и в декартовых координатах. Так, например, рассмотренный выше потенциал можно записать в виде

$$V_c(x, y, z) = C_4\left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4\right] +$$

$$+ C_6\left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + \right.$$

$$\left. + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6\right], \quad (2.42)$$

где $C_4 = \frac{35}{4}qq'/d^5$ для координационного числа 6.

Теперь перед нами встает проблема вычисления матричных элементов такого потенциала. Это легко сделать, используя метод эквивалентных операторов, в котором используется тот факт, что матричные элементы операторов, содержащих x, y и z из многообразия с заданными L или J, пропорциональны соответствующим операторам, которые содержат L_x, L_y и L_z, или J_x, J_y и J_z. Как было отмечено, тот факт, что операторы углового момента не коммутируют, требует некоторой осторожности при построении эквивалентных операторов. К счастью, для этого имеются таблицы (вероятно, наилучшие приведены в [2.7]). Например, внутри многообразия, где L — постоянная величина,

сумма потенциальных энергий всех электронов, дающих вклад в L, есть

$$\sum\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)\Rightarrow\frac{\beta\overline{r^4}}{20}\left[35L_z^4-30L(L+1)L_z^2+\right.$$
$$\left.+25L_z^2-6L(L+1)+3L^2(L+1)^2\right]+\frac{\beta\overline{r^4}}{5}\left[(L^+)^4+(L^-)^4\right]\equiv$$
$$\equiv\frac{\beta\overline{r^4}}{20}O_4^0+\frac{\beta\overline{r^4}}{4}O_4^4=B_4^0O_4^0+B_4^4O_4^4, \quad (2.43)$$

где $\overline{r^4}$ — среднее значение четвертой степени радиуса электрона Операторы O_n^m часто встречаются в литературе. Для основного состояния постоянная β зависит от терма; для ^2D- или ^5D-терма $\beta = 2/63$.

Рассмотрим один $3d$-электрон. Его терм ^2D пятикратно вырожден по орбитальному моменту с состояниями ^2D (L_z, S_z). Матричные элементы потенциала V_c тогда имеют вид [2.7]:

$$\begin{array}{c} \\ \frac{\beta\overline{r^4}}{20} \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} {}^2D(2) & {}^2D(1) & {}^2D(0) & {}^2D(-1) & {}^2D(-2) \end{array} \\ \left|\begin{array}{ccccc} 12 & 0 & 0 & 0 & 60 \\ 0 & -48 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 72 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -48 & 0 \\ 60 & 0 & 0 & 0 & 12 \end{array}\right| \end{array}. \quad (2.44)$$

Легко найти собственные значения и собственные функции:

Энергия	*Собственные функции*
$\frac{12}{5}\beta\overline{r^4}$,	$\left\{\begin{array}{l} {}^2D(1,\ S_z) \\ {}^2D(-1,\ S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[{}^2D(2,\ S_z)-{}^2D(-2,\ S_z)\right], \end{array}\right.$
$-\frac{18}{5}\beta\overline{r^4}$,	$\left\{\begin{array}{l} {}^2D(0,\ S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[{}^2D(2,\ S_z)+{}^2D(-2,\ S_z)\right]. \end{array}\right.$

Величина 6β часто записывается как Δ. Следовательно, мы находим, что терм ^2D расщепляется на два состояния, отстоящие друг от друга на $C_4\overline{r^4}\Delta$. Заметим, что число C_4 может быть положительным или отрицательным в зависимости от конфигурации, как показано на рис. 2.1.

Характер такого расщепления зависит, очевидно, от симметрии кристаллического поля. Вот почему теория групп является мощным средством для определения вырождений, связанных с различными симметриями. Теория групп в применении к кристалли-

координат в таблице. Первое из преобразования симметрии C_4^2 осуществляется матрицей

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{pmatrix},$$

сумма диагональных элементов которой равна —1. Рассматривая аналогичным образом остальные преобразования симметрии и соответствующие им матрицы, получим, что следы этих матриц дают характер представления Γ_{15} из табл. 1.8. Следовательно, набор этих матриц осуществляет неприводимое представление группы O_h, которому принадлежат базисные p-функции x, y, z.

Рассмотренная выше полная кубическая группа O_h — наиболее симметричная из точечных групп. Но на нее тоже полезно взглянуть с позиций понижения симметрии. Волновые функции свободного водородоподобного атома можно рассматривать как базисные функции трехмерной группы вращений (центральная симметрия кулоновского поля). В табл. 1.10 приведены характеры атомных

Таблица 1.10

Характеры атомных s-, p-, d-функций для преобразований симметрии группы O_h

	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	J	$3JC_4^2$	$6JC_4$	$6JC_2$	$8JC_3$
s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
p	3	—1	1	—1	0	—3	1	—1	1	0
d	5	1	—1	1	—1	5	1	—1	1	—1

s-, p- и d-функций для преобразований симметрии группы O_h. Сравнивая эту таблицу с табл. 1.8, видим, что характеры представлений для s- и p-функций совпадают, т. е. представления сохраняют неприводимость при переходе к группе O_h, а представление для d-функции стало приводимым и должно быть разложенным на Γ_{12} и Γ_{25}'. Это и значит, что d-уровень свободного иона при помещении его в поле кубической симметрии расщепится на дублет и триплет. Дальнейшее понижение симметрии вызовет дополнительное расщепление уровней вплоть до орбитальных синглетов. Например, для рассмотренной нами группы равнобедренного треугольника получаем, сравнивая табл. 1.10 и 1.7, что d-уровень при воздействии на него поля с симметрией D_3 или C_{3v} расщепится на два дублета ($2\Gamma_3$) и синглет (Γ_1). Произойдет это

таким образом: дублетный кубический уровень Γ_{12} не расщепится (характеры совпадают), а триплетный уровень Γ_{25}' расщепится на дублет и синглет. Это следует из сравнения табл. 1.10 и 1.8.

Ценность теоретико-группового подхода состоит в том, что, пользуясь им, можно только из соображений симметрии получить физические выводы о классификации энергетических уровней, о расщеплении уровней при понижении симметрии окружения, а также ряд других важных выводов, которые здесь не рассматривались, например о спин-орбитальном расщеплении уровней, о правилах отбора для матричных элементов перехода, наконец, рассмотреть аналогичные проблемы при учете трансляционной симметрии кристаллов (см. § 2.6).

Однако теория групп не в состоянии предсказать порядок следования энергетических уровней и величину их расщепления. К рассмотрению этой задачи мы и перейдем в следующем параграфе.

§ 1.8. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Начнем с конкретизации вида волновых функций, которые появились как базисные функции кубической группы O_h при рассмотрении задачи о магнитоактивном ионе в кристалле в предыдущем параграфе.

Формируются эти функции из водородоподобных волновых функций свободного иона (атомных орбиталей):

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = F_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (1.8.1)$$

где $F_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции, которая нас в дальнейшем не будет интересовать, а функция

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^{\left(m+\frac{|m|}{2}\right)} \left[\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\varphi} \qquad (1.8.2)$$

— сферическая гармоника, где $P_l^{|m|}$ — присоединенный полином Лежандра.

В таблице 1.11 приведены сферические гармоники для $l=0, 1, 2$ как в сферических, так и в декартовых координатах. В табл. 1.12 приведены образованные из сферических кубические гармоники, которые как раз и являются интересующими нас базисными функциями. При использовании их вместо Y_{lm} в (1.8.1) мы получаем s-, p- и *d-орбитали* иона в кристалле (иногда это название употребляется и отдельно для кубических гармоник).

s-орбитали имеют сферически симметричное распределение, а распределение p- и d-орбиталей в пространстве представлено на рис. 1.11. Это наглядное представление атомных орбиталей окажется полезным при конструировании молекулярных орбиталей (§ 1.9) и рассмотрении теории косвенного обмена (§ 2.9). Пока

Таблица 1.11

Сферические гармоники для $l = 0, 1, 2$

	Сферические координаты	Декартовы координаты
s-функции ($l = 0$)		
$m = 0$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
p-функции ($l = 1$)		
$m = 0$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cdot\frac{z}{r}$
$m = \pm 1$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\cdot\frac{x \pm iy}{r}$
d-функции ($l = 2$)		
$m = 0$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
$m = \pm 1$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{z(x \pm iy)}{r^2}$
$m = \pm 2$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$

можно ограничиться указанием на физическую причину отсутствия расщепления *p*-состояний и определенного типа расщепления *d*-состояний в поле кубической симметрии.

Пусть магнитоактивный ион расположен в центре куба, в центрах граней которого находятся диамагнитные ионы (их называют *лигандами*), создающие, следовательно, октаэдрическую симметрию окружения магнитоактивного иона. Тогда из рис. 1.11 сразу видно, что *p*-уровни должны иметь одинаковую энергию, а из *d*-уровней более низкую энергию из-за влияния электростатической энергии отталкивания зарядов будет иметь триплетный уровень Γ_{25} (t_{2g}), а более высокую — дублет Γ_{12} (e_g).

При размещении в вершинах куба четырех лигандных ионов, образующих вершины тетраэдра (тетраэдрическое окружение парамагнитного иона), ситуация в отношении *d*-уровней сменится обратной, уровни инвертируют; e_g станет основным уровнем, а t_{2g} — возбужденным. Можно также оценить величину относительного расщепления уровней e_g и t_{2g} в кубическом поле. Обозначив величину понижения уровня t_{2g} при октаэдрическом окружении для одного *d*-электрона через x, а соответствующее повышение энергии

Таблица 1.12

Кубические гармоники для $l = 0, 1, 2$

s-функции	$1/2\sqrt{\pi}$			
p-функции		p_x	p_y	p_z
	$(A_p/r)\times$	x	y	z
d-функции		d_{z^2}		$d_{x^2-y^2}$
	$(A_d/r^2)\times$	$(3z^2-r^2)/2$		$\sqrt{3}(x^2-y^2)/2$
		d_{yz}	d_{xz}	d_{xy}
	$(A_d/r^2)\times$	$\sqrt{3}yz$	$\sqrt{3}zx$	$\sqrt{3}xy$

Примечание. Нормировочные множители $A_p = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}$, $A_d = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{\pi}}$.

уровня e_g через y и учитывая, что при полном заполнении *d*-оболочки десятью электронами из-за суммарной сферической симметрии орбиталей уровни не должны расщепляться, получаем уравнения

$$x - y = 10Dq, \quad 0 = 4x + 6y. \tag{1.8.3}$$

$10Dq$ — обозначение для величины расщепления *d*-уровня в кубическом поле. Откуда $x = 6Dq$, $y = -4Dq$, и, таким образом, энергетический центр тяжести уровней остается неизменным при кристаллическом расщеплении. В тетраэдрическом поле уровни обращаются.

Несмотря на то что центр тяжести всех пяти *d*-уровней сохраняется при кристаллическом расщеплении, энергия системы за счет снятия вырождения, вообще говоря, понижается, потому что большинство *d*-электронов может расположиться на нижнем уровне. Можно пойти дальше и доказать теорему, что остающееся вырождение (после снятия вырождения в кубическом поле) также, как правило, неустойчиво, причем конфигурация атомов изменяется таким образом, чтобы понизить симметрию и благодаря возникшему расщеплению уровней понизить энергию системы. Такое искажение геометрической конфигурации атомов называется эффектом Яна — Теллера.

Рассмотрим теперь важный вопрос о «замораживании» орбитального магнитного момента в кристаллах.

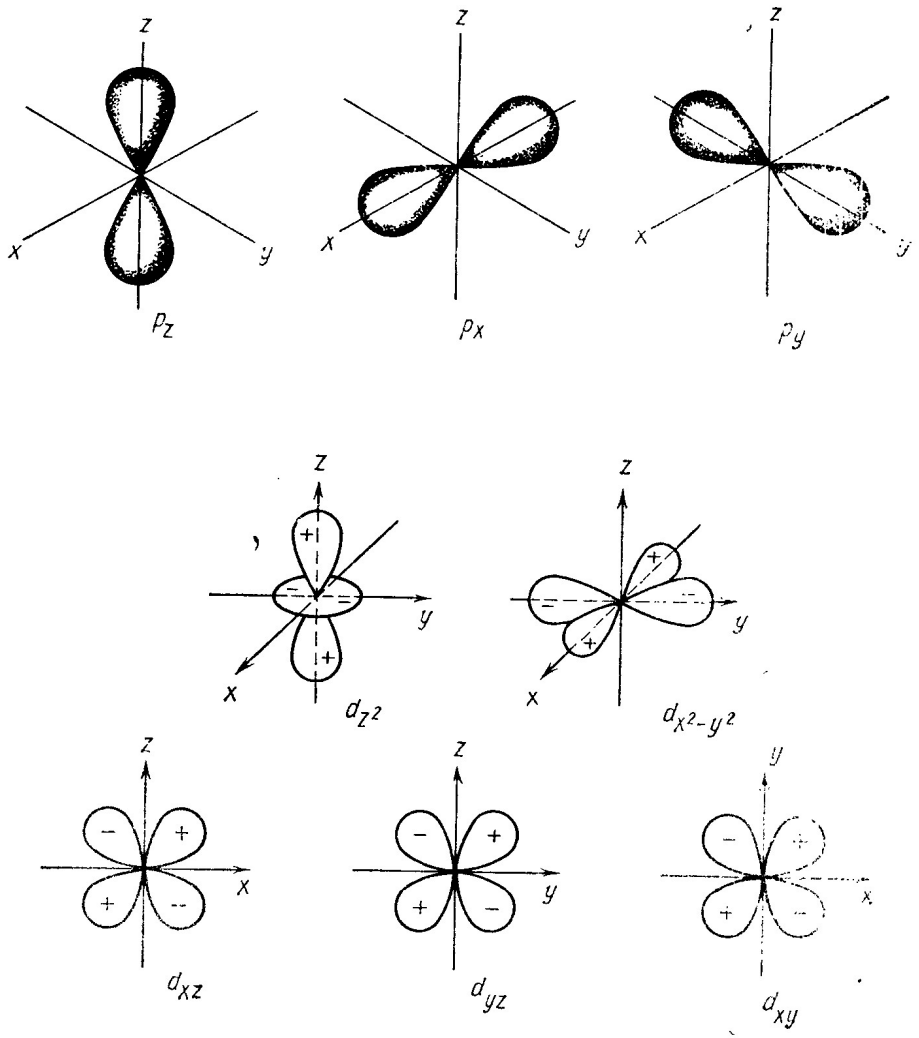


Рис. 1.11

Для $d_{x^2-y^2}$-состояния

$$\overline{L}_z = i\int (x^2-y^2)\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)(x^2-y^2)\,dxdy. \qquad (1.8.4)$$

Очевидно, что $\overline{L}_z=0$ по причине нечетности подынтегральной функции. То же самое можно получить для любой компоненты

орбитального момента. Таким образом, среднее значение орбитального момента L для невырожденных состояний равно нулю, и мы говорим, что кристаллическое поле «замораживает» орбитальный момент количества движения, а следовательно, и орбитальный магнитный момент парамагнитного иона. Это объясняет, почему было получено хорошее согласие экспериментальных значений магнитных моментов $3d$-ионов с теоретическими, полученными только при учете спинового магнитного момента d-оболочки (см. табл. 1.3).

Перейдем к основной проблеме — расчету энергетического спектра магнитоактивного иона в кристалле. Простейшим подходом к решению этой задачи является теория кристаллического поля. Основное приближение теории кристаллического поля — это предположение о том, что кулоновские заряды лигандов являются точечными. Прежде чем ставить вопрос о расчете энергетического спектра парамагнитного иона в теории кристаллического поля в общем виде, поясним ситуацию на простейшем примере расчета расщепления p-уровней в поле орторомбической симметрии.

Введем в конкретном виде потенциал кристаллического поля $V(r)$ — потенциальную энергию электрона в поле окружающих ионов решетки. $V(r)$ может быть выражено в виде степенного ряда координат электрона либо в декартовой, либо в сферической системе. Запишем, например, кристаллическое поле орторомбической симметрии в декартовой системе координат. В этом случае

$$V_{\text{крист}} = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2. \qquad (1.8.5)$$

Линейные члены и члены типа xy не входят из соображений симметрии. Членами же более высокого порядка в первом приближении можно пренебречь.

Рассчитаем энергетический спектр иона с одним p-электроном в поле (1.8.5). Собственными функциями в этом случае будут p-орбитали $f(r)x$, $f(r)y$, $f(r)z$, поскольку недиагональные элементы оператора $\hat{V}_{\text{крист}}$ равны нулю. Например, матричный элемент

$$\int_{-\infty}^{\infty} [f(r)]^2\, xy\,[Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2]\,dxdydz = 0 \qquad (1.8.6)$$

из-за нечетности подынтегральной функции. Поэтому собственные значения энергии p-орбиталей в первом приближении определятся диагональными матричными элементами. Следовательно,

$$E_x = (U_x|\,e\hat{V}\,|U_x) = \int |f(r)|^2 (Ax^4 + Bx^2y^2 - (A+B)x^2z^2) \times$$
$$\times\, dxdydz = A(I_1 - I_2),$$
$$E_y = B(I_1 - I_2) \quad \text{и} \quad E_z = -(A+B)(I_1 - I_2),$$

где

$$I_1 = \int |f(r)|^2 x^4\,dxdydz = \int |f(r)|^2 y^4\,dxdydz = \int |f(r)|^2 z^4\,dxdydz,$$

$$I_2 = \int |f(r)|^2 x^2y^2\,dxdydz = \int |f(r)|^2 x^2z^2\,dxdydz = \int |f(r)|^2 y^2z^2\,dxdydz. \tag{1.8.7}$$

Итак, мы наглядно показали, как коэффициенты кристаллического поля A и B определяют положение уровней энергии магнитоактивного иона в кристаллическом поле определенной симметрии.

В общем виде в теории кристаллического поля используется то обстоятельство, что решение уравнения Лапласа $\Delta V=0$ для потенциала кристаллического поля также можно разложить в ряд по сферическим гармоникам

$$V = \sum_n \sum_{m=-n}^{-n} A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \varphi) \tag{1.8.8}$$

и, используя волновые функции электронов парамагнитного иона, находить соответствующие матричные элементы и определять положения энергетических уровней. Для расчета матричных элементов разработаны мощные методы, например метод эквивалентных операторов, в котором члены ряда (1.8.8) заменяются соответствующими комбинациями операторов момента количества движения. Конкретные выражения потенциала (1.8.8) получены и протабулированы для всех точечных групп симметрии. Низкосимметричный орторомбический потенциал мы уже использовали. В случае кубической симметрии квадратичные члены исчезают, разложение начинается с гармоник четвертого порядка, которые дают

$$V_{\text{куб}} = C_4\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right), \tag{1.8.9}$$

где коэффициент C_4, определяющий величину Dq, можно получить для точечных зарядов непосредственно. Например, в случае октаэдрического окружения $C_4 = 35\,e^2z/4\,a^5$, а в случае тетраэдрического $C_4 = -35\,e^2z/9\,a^5$. Однако расчетные значения коэффициентов кристаллического поля из-за грубости используемой простейшей модели дают плохое согласие с экспериментом, и обычно значение Dq находится из опыта.

Основной проблемой при проведении расчетов в теории кристаллического поля является соотношение величины потенциала (1.8.8) с другими энергиями взаимодействия в парамагнитном ионе. Это определяет, на каком этапе нужно подключать в расчетах, проводящихся по методам теории возмущений, кристаллическое поле.

Запишем гамильтониан для электронов парамагнитного иона в кристалле в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{V}} + \hat{V}_i + \hat{V}_{ij} + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{V}_{\text{крист}}. \tag{1.8.10}$$

Первые четыре члена этого выражения соответствуют гамильтониану свободного иона, где $\hat{\mathcal{H}}_{\text{V}}$ — член кинетической энергии, $\hat{V}_i$ описывает взаимодействие электронов с ядром, $\hat{V}_{ij}$ — взаимодействие электронов друг с другом, $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ — спин-орбитальное взаимодействие.

Обычно принято различать три случая интенсивности кристаллического поля:

1. $V < \mathcal{H}_{LS}$ — случай слабого поля, редкоземельные ионы.
2. $\mathcal{H}_{LS} < V < V_{ij}$ — случай промежуточного поля, $3d$-ионы.
3. $V > V_{ij}$ — случай сильного поля, ковалентные комплексы, $4d$-, $5d$-ионы.

Отчетливого различия между этими тремя случаями нет — они постепенно переходят друг в друга. Введены же они только для конкретизации исходного положения. Так, для элементов первого переходного периода положение является промежуточным между случаями 2 и 3, и такие комплексы можно описывать, отправляясь от любой из этих точек зрения. Тем не менее можно указать на конкретные качественные различия этих трех случаев.

В случае слабого кристаллического поля J остается «хорошим» квантовым числом.

Кристаллическое поле частично или полностью снимает $(2J+1)$-кратное вырождение каждого уровня, что полностью меняет простейшие выводы о магнитных моментах редкоземельных ионов, сделанные в § 1.4, при низких температурах, когда заселенность различных кристаллических компонент станет неравномерной. Однако расчеты можно проводить, пренебрегая примесью соседних уровней с отличающимися J.

В случае промежуточного поля J перестает быть хорошим квантовым числом, но L и S сохраняют еще свой смысл и в первом приближении можно пренебречь перемешиванием состояний соседних термов. В теории возмущений сначала рассматривают действие кристаллического поля на $(L—S)$-терм, а затем включают спин-орбитальное взаимодействие.

В случае сильного поля действие кристаллического поля разрывает $(L—S)$-связь и место квантовых чисел L и S занимают заселенности орбиталей t_{2g} и e_g. Оказывается, что, например, в сильном поле октаэдрической симметрии заполняются полностью орбитали t_{2g}, а затем уже начинается заполнение уровней e_g. Действительно, в случае сильного поля взаимодействие лигандов с орбиталями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ настолько сильно, что эти орбитали оказываются настолько неблагоприятными для размещения на них d-электронов, что уже нарушаются правила Хунда (рис. 1.12).

При таком построении электронных конфигураций появляется ряд различных состояний, расщепление которых обусловлено кулоновским отталкиванием между электронами V_{ij}. Поэтому, чтобы вычислить уровни энергии магнитоактивного иона в случае сильного поля, необходимо знать кулоновские и обменные интегралы,